



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**OPTIMALIZACE TISKU ORGANICKÝCH
ELEKTRONICKÝCH STRUKTUR PRO BIOELEKTRONIKU**

OPTIMIZATION OF PRINTING OF ORGANIC ELECTRONIC DEVICES PRINTING FOR BIOELECTRONICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Aneta Bráblíková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

BRNO 2017

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1131/2016
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Aneta Bráblíková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace
Vedoucí práce: **doc. Ing. Ota Salyk, CSc.**
Akademický rok: 2016/17

Název bakalářské práce:

Optimalizace tisku organických elektronických struktur pro bioelektroniku

Zadání bakalářské práce:

1. Rešerše literatury na téma bioelektronika
2. Seznámit se s tiskovými metodami organických elektronických struktur.
3. Vyhodnoťte homogenitu tloušťek sítotiskem natištěných vrstev PEDOTu v závislosti na podmínkách tisku a vlastnostech podložek.

Termín odevzdání bakalářské práce: 19.5.2017

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Aneta Bráblíková
student(ka)

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předložená práce se zabývá optimalizací tisku elektronických organických struktur pro bioelektroniku. Hlavním cílem této bakalářské práce bylo provedení série pokusů navržených za účelem optimalizace polovodivých struktur PEDOT:PSS (polovodivý polymer) a dále také popis procesu technologie sítotisku, který byl využit při přípravě organických elektrochemických tranzistorů pro biosenzoriku. V teoretické části je vypracovaná rešerše zaměřená na aplikace bioelektroniky, dále jsou v teoretické části popsány tiskové technologie a vodivé inkousty vhodné pro přípravu OECTs (organic electrochemical tranzistors), včetně reologických vlastností polymerních materiálů. Hlavními aspekty pokusů, jejichž vliv byl studován, byly teplota, míchání a příměs DMSO (dimethylsulfoxid) do tiskové pasty, kde sledovanými parametry výsledného materiálu byly základní viskoelastické charakteristiky. V závěru práce byla úspěšně navržena série tranzistorů pro monitorování buněčných kultur.

ABSTRACT

This bachelor thesis is focused on optimization of printing of organic electronic devices printing for bioelectronics. The main goal of this bachelor thesis is a series of experiments devised to optimize semiconductive structures of PEDOT (semiconductive polymer) and description of the process used in the preparation of organic electrochemical transistors for biosensor by screen printing technology. The research focused on application of bioelectronics, printing technologies, conductive inks suitable for the preparation of OECTs (organic electrochemical tranzistors) and rheological properties of materials. Main conditions tested in the experimental part were temperature, stirring and additon of DMSO (dimethylsulfoxide) into a printing pasted. The evaluated parameters of materials were basic viscoelastic characteristics. At the ent of the thesis have been successfully designed the series of transistors to monitor cell cultures.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organický elektrochemický tranzistor, bioelektronika, tištěná elektronika, PEDOT:PSS, reologie

KEYWORDS

Organic electrochemical transistor, bioelectronics, printed electronics, PEDOT:PSS, rheology

BRÁBLÍKOVÁ, A. *Optimalizace tisku organických elektronických struktur pro bioelektroniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 35 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

podpis studenta

Poděkování:

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu své bakalářské práce doc. Ing. Otě Salykovi Csc. za ochotu a odborný dohled. Rovněž bych chtěla poděkovat Ing. Lukáši Omastovi za ochotu a spolupráci v rámci praktické části této práce.

OBSAH

1	ÚVOD.....	6
2	TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1	Organický elektrochemický tranzistor (OECT)	7
2.2	Aplikace bioelektroniky	8
2.2.1	Iontové senzory	8
2.2.2	Enzymatické senzory	9
2.2.3	Imonosenzory a nukleotidové senzory	10
2.2.4	Elektrofyzilogické biosenzory	10
2.3	Tiskové technologie výroby OECTs	11
2.3.1	Kontaktní tisk	11
2.3.2	Bezkontaktní tisk	12
2.4	Vodivé inkousty vhodné pro tisk organické elektroniky	13
2.4.1	PEDOT:PSS	13
2.4.2	Stříbrný inkoust	14
2.4.3	Uhlíkové inkousty	14
2.4.4	Grafen	14
2.4.5	Další polovodičové inkousty	14
2.5	Reologie polymerních materiálů	15
2.5.1	Newtonské kapaliny	15
2.5.2	NeNewtonské kapaliny	16
2.5.3	Rotační reometry	17
3	CÍL PRÁCE.....	18
4	INSTRUMENTÁLNÍ ČÁST	18
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
5.1	Optimalizace pasty PEDOT:PSS.....	20
5.1.1	Testování příměsi DMSO do tiskové pasty.....	20
5.1.2	Vliv teploty a míchání síťotiskové pasty na kvalitu tisku	21
5.2	Příprava elektrofyziologických biosenzorů	22
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	24
6.1	Optimalizace pasty PEDOT:PSS.....	24
6.1.1	Testování příměsi DMSO do tiskové pasty	24
6.1.2	Vliv teploty a míchání síťotiskové pasty na kvalitu tisku	25
7	ZÁVĚR.....	31
8	ZDROJE	32
9	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	35

1 ÚVOD

Spojení organické elektroniky s biologií je vznikající a neustále se rozvíjející obor. Motivací studia organické bioelektroniky spočívá v řešení a předvídání současných a budoucích diagnostických a terapeutických potřeb biomedicíny [1].

Elektrické metody pro biologické snímání jsou považovány za výhodné, zejména vzhledem k tomu, že nevyžadují drahé a časově náročné techniky. Současné diagnostické přístupy používají elektronické senzory zahrnující elektrochemické biosenzory, pasivní kovové elektrody a rozsáhlé integrované systémy, ve kterých je princip fungování založen na redoxních reakcích a změně lokálního potenciálu či impedanci. Nicméně, u elektrochemických senzorů je často náročné biologické signály zaznamenávat. Aby se signály staly lépe detekovatelnými, vyžadují další zesílení, takže je nutné posunout výzkum směrem k aktivnějším, citlivějším a biokompatibilnějším zařízením [2],[4].

Slibná technologie, která má potenciál překonat tato omezení a reagovat na tyto specifické požadavky, je organický elektrochemický tranzistor (OECT). OECT leží v srdci tohoto oboru hlavně kvůli intimní podstatě rozhraní s biologickými složkami, kde biologické prostředí tvoří nedílnou součást zařízení a ionty z tohoto prostředí jsou klíčem k operačnímu mechanismu OECTu. Stabilita je velmi ceněnou charakteristikou pro biosenzor. OECT pracuje stabilně v různých elektrolytech, včetně souboru buněčných medií, mořské vody a dokonce i mléka. Tato zařízení jsou používána jako iontové senzory, enzymatické senzory, DNA senzory, imunosenzory a patogenní senzory. OECTs lze integrovat do jednotlivých buněk, tkání a dokonce i do celých orgánů [3].

Bioelektronika vyvolává velký vědecký zájem. Potenciální aplikace organických polovodičů nutí vědecké týmy zkoumat využití organické elektroniky v biologických systémech, přesněji řečeno povrch živých tkání, které jsou svévolně zakřivené ve fyziologickém prostředí. To má zásadní význam ve flexibilitě organické elektroniky v dosažení stabilních a spolehlivých zařízení [25].

Potenciál využití biosenzorů je nacházen v oblasti farmacie, konkrétně v testování léčiv. Jejich potenciál využití je však mnohem širší, lze detekovat drobné signály, molekuly jako jsou peptidy, proteiny, nukleové kyseliny přes viry a bakterie až po detekci samotných typů buněk. Otevírá se tak nová možnost vytvoření nových diagnostických zařízení pro sledování biologických a patologických procesů v organismu. Včasným odhalením či zamezením vzniku nových nemocí by bylo možné úspěšně léčit pacienty, a tím zvýšit jejich kvalitu života. Tyto senzory mohou snížit dosavadní náklady na vývoj léčiv a v lepším případě je investovat na vývoj vzácných onemocnění. Dalším potenciálem využití senzorů je omezení testování léčiv na zvířatech, [41].

Protože je bioelektronika poměrně nový vědecký obor, je tedy nepříliš probádaná oblast elektroniky, bezprostředně se přepokládá vlna průmyslových prototypů v biomedicínské oblasti [3].

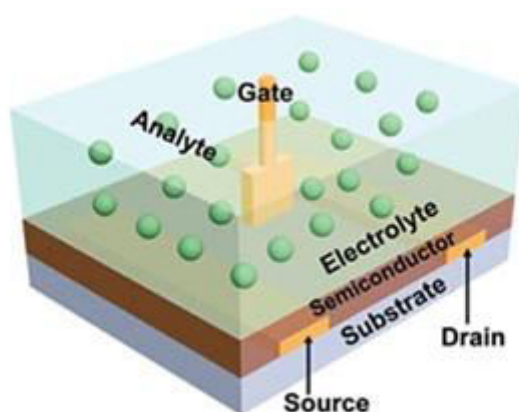
2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Organický elektrochemický tranzistor (OECT)

Pole organické elektroniky za posledních 20 let výrazně vzrostlo, a to z velké části díky mnoha žádoucím vlastnostem jako jsou nízké náklady, snadná manipulace, nízkonapěťový provoz, miniaturizace zařízení, schopnost pracovat ve vodném prostředí, buněčných kulturách a v neposlední řadě integrace s mikrofluidikou činí OECTs vynikajícími kandidáty pro nejrůznější aplikace, zejména v oblasti snímání aktivity buněk [5].

Mezi organické polovodičové zařízení spadá již zmíněný organický elektrochemický tranzistor (OECT). OECT je tvořený třemi elektrodami označovanými jako drain (D), source (S) a gate (G), česky odtoková elektroda, zdrojová elektroda a řídicí elektroda. Odtoková elektroda je se zdrojovou elektrodou spojena organickým polovodičovým materiálem - kanálem, kterým prochází elektrický proud v důsledku rozdílného potenciálu. Řídicí elektroda, která je tvořena z téhož polymeru, je v přímém kontaktu s analytem, (obrázek 1), [6].

Celkově je zařízení rozděleno na dva obvody, na obvod elektron-děrový a iontový. Elektron-děrový obvod se skládá z p-typu organického polovodičového kanálu, který přenáší volné nosiče náboje mezi odtokovou a zdrojovou elektrodou. Iontový obvod je zprostředkovatelem přenosu iontového náboje v elektrolytu. Spojení těchto dvou obvodů umožňuje transport iontů z elektrolytu do kanálu organického polovodiče, což umožní průchod elektrického proudu mezi S a D elektrodami.



Obrázek 1: Organický elektrochemický tranzistor (OECT) [8].

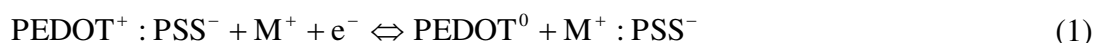
Všechny OECTs jsou vyrobeny z polovodičového polymeru (CP-conductive polymer), který je aktivní látkou v kanálu, vzhledem k jeho žádoucím vlastnostem jako je děrová vodivost.

Výhodou CPs je, že jsou chemicky laditelné a můžou být navrženy dle potřeb samotné aplikace. Například mohou být navrženy na zachytávání enzymů a mediátorů, a to přímým propojením elektrody s aktivním místem enzymu. Další výhody CPs zahrnují jejich optickou průhlednost, biokompatibilitu a mechanickou pružnost, jež je podobná tkáním, což přináší výhody pro tkáňové inženýrství [9],[10].

Dobře prostudovaný a široce používaný CP je poly(3,4-ethylendioxythiofen) dopovaný ionty poly(styrenulfonát) neboli PEDOT:PSS. PEDOT:PSS je CP typu P, je to polovodič s děrovou vodivostí, v němž je negativní náboj PSS kompenzován dírou v PEDOT struktuře,

náhrada pohyblivých děr nepohyblivými ionty. Tento CP vykazuje vysokou děrovou vodivost. Zesíťováním PEDOT:PSS spolu se silanem (GOPS, 3-glycidoxypropyltrimethoxysilan) je často používanou variantou, která zlepšuje adhezi samotného PEDOT:PSS na substráty a zabraňuje delaminaci, takže nedovolí separovat vzájemně propojené vrstvy ve vodných prostředích. Vodivost PEDOT:PSS klesá s přidáním síťovacího činidla, ale je stále adekvátní pro biologické aplikace. Hlavním důvodem, proč se PEDOT:PSS prosadil jako materiál vhodný pro zařízení jako je OECT, je jeho kombinace vysoce iontové a děrové mobility [11].

PEDOT:PSS v základním stavu je částečně oxidovaný a chová se jako polovodič. Jeho vodivost se může navýšit s další oxidací. Naopak jestliže dojde k jeho redukci, PEDOT ztrácí schopnost být vodivý. Tento mechanismus schematicky popisuje rovnice [1].



V závislosti na znaménku vloženého napětí vkládaného na G elektrodu, kde napětí může jít do hodnot kladných nebo naopak záporných, se kationty na aktivní vrstvě organického polovodiče buď hromadí nebo naopak eliminují. Tento proces probíhá tak, že S elektroda je uzemněna a na D elektrodu je položeno napětí (V_d). Proud, procházející organickým polovodičem (I_{sd}), lze sledovat v závislosti na použitém napětí G elektrody. Při přivedení kladného napětí na G elektrodu (V_d) se do aktivní vrstvy kanálu organického polovodiče (PEDOT:PSS) transportují kationty z elektrolytu. Kationty M^+ způsobí redukci polymeru, viz rovnice 1, vedoucí ke snížení vodivosti, která se projeví snížením proudu (I_{sd}). Jestliže se vloží napětí záporné, kationty M^+ způsobí oxidaci polymeru kanálu, vedoucí ke zvýšení vodivosti, která se projeví zvýšením proudu [15].

2.2 Aplikace bioelektroniky

Bioelektronika se zaměřuje na propojení elektroniky a biologie s cílem zlepšit současné biomedicínské nástroje. Současné diagnostické přístupy používají pasivní zařízení (elektrody), u kterých je často náročné zaznamenávat biologické signály. Aby se signály staly lépe detekovatelnými, je nutné posunout výzkum směrem k aktivnějším, citlivějším a biokompatibilnějším zařízením. Výzkum je směřován k aktivním zařízením (tranzistory), které nabízejí vysokou citlivost danou vysokým poměrem signál-šum, biokompatibilitu, kde prostředí je nedílnou součástí zařízení a nakonec mohou být vyráběny levně a ve velkém počtu. Zlepšená signální transdukce a zesílení, včetně stability v různých elektrolytech jsou společnými rysy OECTu.

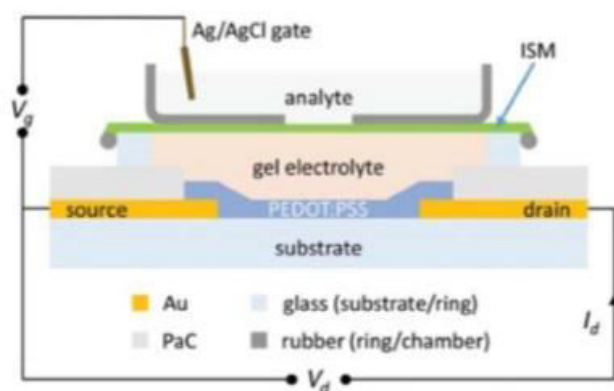
2.2.1 Iontové senzory

Zvýšení zájmu o snímání specifických iontů vyvolal vývoj selektivních senzorů OECT (IS-OECT - ionselective organic electrochemical transistors). Uspořádání IS-OECT je následovné, mezi gelovým elektrolytem a elektrolytem, který je předmětem zájmu, je umístěna polymerní membrána, která umožňuje průchod specifických iontů, (obrázek 2).

Změna iontové koncentrace elektrolytu ovlivňuje odtokový proud (I_d), čím vyšší je iontová koncentrace v elektrolytu, tím vyšší je iontový náboj na rozhraní s PEDOT:PSS.

Při použití čistých elektrolytů KCl a NaCl, které jsou předmětem zájmu, je citlivost na ionty rozdílná. Draselné ionty jsou o řád vyšší než ionty sodíku, což potvrzuje iontovou selektivitu membrány [13].

Takovým příkladem uspořádání může být lipidová dvojvrstva s bakteriálními iontovými póry gramicidinu, obsahující selektivní membránu pro jednomocné kationty. Pokud při vloženém napětí (V_g) a absenci gramicidinu neprochází systémem žádný proud (I_d), tak v přítomnosti gramicidinu proud prochází, pouze ale v přítomnosti KCl nikoliv CaCl_2 , což poukazuje na selektivitu iontového póru gramicidinu směrem k jednomocným kationtům. Důležitou nezbytností při manipulaci s biologickými systémy je pracovat při nízkých napětích, protože už při impulsu 1V dochází k narušení dvojvrstvy membrány [14].



Obrázek 2: Schéma iontově-selektivního OECTu, [26].

2.2.2 Enzymatické senzory

První enzymatické senzory zaznamenávaly signál měřením změn pH při oxidaci látek či přenosu elektronů. OECTs na bázi PEDOT:PSS pro snímání glukózy je vhodný polymerní materiál pro měření široké škály pH prostředí. Mechanismus měření je následující, glukózooxidáza v přítomnosti kyslíku katalyzuje glukózu na glukonolaktan, čímž se tvoří H_2O_2 jako vedlejší produkt, který zde slouží jako přenašeč elektronů na G elektrodu OECTu. Aby byla zachována neutralita elektrolytu, kladný iont proniká do OECT a kompenzuje aniont PSS, který způsobí pokles $V_{g,eff}$ a tím pokles I_{sd} , který je úměrný koncentraci glukózy [27].

Pro dosažení vysoké citlivosti, nízké výrobní ceny a stability biosenzorů bylo třeba optimalizovat použití alternativních materiálů a výrobních technik. K tomuto cíli vedl snímač glukózy, který zahrnoval iontový kapalný gelový elektrolyt se zesíťovatelnými polymery, ve kterém byl rozpuštěn enzym laktát oxidáza a mediátor ferrocen. Tento typ zařízení, který vykazuje citlivost v mikromolárním rozsahu, byl navržen jako dlouhodobě nositelný senzor pro nepřetržité sledování hladiny laktátu u sportovců [28].

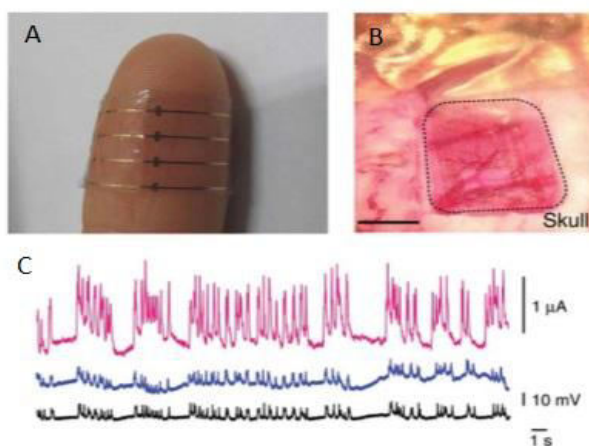
2.2.3 Imonosenzory a nukleotidové senzory

OECTs jsou schopné detekovat přítomnost buněk a biomolekul. Pokud se buňka nachází v přímém kontaktu s kanálem OECT, je jeho membrána polarizována, čímž se vytváří další potenciál. Tento dodatečný potenciál posouvá efektivní vstupní napětí ($V_{g,eff}$) na nižší hodnoty.

Na tento princip funguje OECT, který detekuje přítomnost patogenního kmene *E. coli*, kdy pomocí interakcí antigen-protilátka je bakterie zachycena. Jestliže se bakterie nachází v prostředí s nízkou koncentrací, vytváří se na její membráně negativní náboj, a to způsobí vytvoření negativně nabitě vrstvy na horní části kanálu OECT. Při vložení vstupního napětí, negativně nabitá vrstva bakterie přitahuje kladné ionty v elektrolytu, což vede k posunu $V_{g,eff}$ k nižším hodnotám. Citlivost zařízení závisí na iontové síle elektrolytu, u elektrolytů s vysokou koncentrací iontů je výkon snímače omezen. Dalšími zástupci jsou imunosenzor pro prostatový specifický antigen (PSA) nebo DNA senzor [29],[30].

2.2.4 Elektrofyziologické biosenzory

Elektrofyziologické biosenzory umožňují sledovat elektrické aktivity struktur poskytující cenné informace o fyziologických a patogenních funkcích těla a mozku. Pro mozek existují tři hlavní elektrofyziologické monitorující techniky: elektroencefalografie (EEG), která využívá elektrody v kontaktu s pokožkou, elektrokortikografie (ECoG), která používá elektrody v kontaktu s povrchem mozku a stereoelektroencefalografie (SEEG) sahající hluboko do mozku. Většina současných elektrod, obvykle používané pro monitorování mozkové aktivity, jsou poměrně nepružné a mají nízký poměr signál-šum. Primárním úkolem je vytvořit dobrý kontakt s mozkem, čehož lze dosáhnout pomocí flexibilních elektrod (obrázek 3A) a zvýšit citlivost senzoru. Vhodnou alternativou jak zvýšit citlivost senzoru je nahradit elektrody za tranzistory. Tento koncept byl úspěšně použit při zkoumání elektrofyziologických aktivit mozku krysy vykazující epilepsii, kdy na povrch kortexu mozku krysy byly umístěné zařízení, sestávající z integrovaných elektrod a řady tranzistorů (OECTs) umístěné na povrchu kortexu mozku krysy (obrázek 3B). Záznam mozkové aktivity pomocí OECTu byl daleko lepší, než pomocí elektrod, (obrázek 3C), [31],[32].



Obrázek 3: A) Zařízení na ohebném substrátu zlepšující kontakt s pokožkou, B) Mikrosnímek se zařízením sestávajícího z integrovaných elektrod a řady tranzistorů (OECTs) umístěné na povrchu kortexu mozku krysy, C) Záznam mozkové aktivity vyhodnocené pomocí OECT (růžová) a pomocí elektrod (modrá a černá), [32].

2.3 Tiskové technologie výroby OECTs

Tiskem se rozumí přenos inkoustu na substrát ve shodě s předlohou za pomoci tiskové matrice. Podle způsobu přenosu inkoustu existují různé tiskové techniky.

Dle nanesení tiskové pasty na substrát dělíme technologie tisku do dvou skupin, na tisk kontaktní, kdy substrát s tiskovou pastou přichází do kontaktu a na bezkontaktní tisk, kdy substrát s pastou nejsou v přímém kontaktu.

2.3.1 Kontaktní tisk

Výhody spočívají ve velmi nízkých nákladech samotného tisku a také ve vysoké výrobní výkonnosti. Nedostatkem tiskové technologie je přímý kontakt stroje se substrátem, který zapříčiňuje nižší kvalitu výsledných struktur a omezuje počet použitelných materiálů pro přípravu tištěné elektroniky, [33].

Sítotisk

První zmíněnou technologií je sítotisk, který byl využit v rámci experimentální části této bakalářské práce. Funguje tak, že tištěný materiál je ve formě pasty protlačen stěrkou přes síto s přesně definovaným vzorem, který pasta kopíruje přímo na substrát. Tato technika umožňuje připravit vícevrstvá zařízení, což tuto techniku činí vhodnou pro přípravu OECTs, [34].

Flexotisk

Další technikou spadající do kontaktního tisku je flexotisk, který využívá na tisk měkké substráty. Není vhodný pro tisk vodivých spojů, jelikož výsledný natisknutý vzor je tvořen spoustou drobných teček jdoucích těsně za sebou, u kterých nemusí dojít k jejich vzájemnému propojení a nemusí tak dojít k vytvoření vodivého spoje. Opačnou metodou je hlubotisk, kdy tisková forma sbírá tiskařskou pastu do zahluobených jamek a přebytečná pasta je stírána stěrkou z povrchu netisknoucích míst. Výhoda techniky spočívá ve vytváření souvislých tištěných obrazců. [35]

Fotolitografie

Poslední zmíněnou technikou je fotolitografie. Požadovaný vzor se vysvícením přes fotolitografickou masku přenesení do fotocitlivé vrstvy (fotorezistu), který je nanesen na povrchu polovodičového substrátu. Fotorezist se exponuje přes fotomatici pomocí UV záření, čím dochází k jeho změnám v rozpustnosti. Rozpustná část je odstraněna, nerozpustná část slouží jako ochranná vrstva při leptání, při němž je rozpuštěna část tenké vrstvy. Po dokončení leptání je maska odstraněna a výsledkem je natištění obrazec na substrátu. Její náklady na tisk jsou vyšší než u předešlých zmíněných technik, s tím rozdílem, že dokáže vytvářet mikro a nano struktury. Je to technologický postup umožňující tvarovat vrstvy na substrát do tvaru obrazce. Nevýhodou je, že metoda vyžaduje rovný a hladký substrát a není efektivní při vytváření obrazců, které nejsou ploché, [36].

2.3.2 Bezkontaktní tisk

Bezkontaktní tisk je skupina tiskařských technik, která nepřichází do kontaktu se substrátem, alespoň s jeho vrchní stranou ne. Přínosem této metody je, že substrát není v přímém kontaktu se zařízením, a tím pádem nemůže dojít k jeho poškození. Dalším přínosem je možnost tisknout více vrstev. Je možné tisknout 3D vícevrstevné elektronické součástky, [37].

Aerosol Printing

První metodou bezkontaktních tiskových technik je Aerosol Printing využívaný pro přípravu tištěné elektroniky. V atomizátoru se vytvářejí mikrokapénky inkoustu, které jsou následně aplikovány na substrát proudem nosného plynu. Tato metoda je vhodná pro 3D tisk, díky snadné vyladitelnosti polohy výšky trysky nad substrát, [37].

Inkoustový tisk

Inkoustový tisk je založen na přesné depozici kapének inkoustu, který je na substrát přenášen z tiskové hlavy. Kapénky jsou tvořeny jednou nebo více tryskami a vlivem gravitační síly dopadají kapénky na substrát v přesně definovaném tvaru. Po dopadu je kapénka inkoustu v kapalném stavu a je nutné ji převést do stavu pevného. V závislosti na charakteru použitého inkoustu se zvolí vhodný mechanismus zpevnění. Nejčastěji se zpevnění provádí odpařením rozpouštědla a zapečením nanočástic. Způsobem, jakým jsou kapénky inkoustu nanесeny na substrát, je dělíme na dvě základní skupiny, [37].

- Drop on Demand (DOD)

DOD je technika, kdy jsou kapénky z tiskové hlavy vypuzovány nikoliv nepřetržitě, ale jen působením napětí. Známé jsou dvě technologie.

První technologií je termální inkoustový tisk. Součástí tiskové hlavy je rezistor. Prostupuje-li rezistorem proud, začne se s ním zahřívat i inkoust, který se nachází v těsné blízkosti rezistoru. Aplikované teplo v trysce způsobí vypařování rozpouštědla z inkoustu a vytvoří tak bublinu v trysce. Zvyšováním tlaku se v prostoru vytvoří přetlak a následkem toho je inkoust z trysky vytlačován ven. V tomto momentě je zastaven přívod dosavadního proudu a bublina náhle praskne. Tlak výrazně poklesne a kapky, tvořící se uvnitř trysky, jsou uvolněny ven směrem na substrát.

Druhou technologií je piezoelektrický inkoustový tisk. Součástí tiskové hlavy je v tomto případě piezoelektrický krystal, který vlivem působení elektrického pole vypudí kapičku inkoustu na substrát. V první fázi je přívodní kanálek uzavřen piezoelektrickým krystalem a zabraňuje tím inkoustu samovolně opustit trysku. V druhé fázi je na krystal přiváděno nulové napětí, které způsobí nasátí inkoustu do trysky. V poslední fázi tlačí krystal na trysku a v důsledku přetlaku je inkoust nucen opustit prostor jedinou možnou cestou, a to tryskou ven směrem na substrát.

Na rozdíl od termálního inkoustového tisku je piezoelektrická hlava pevnou součástí tiskárny. Vypuzování kapičky inkoustu není do značné míry závislé na chemickém složení, což činí tuto metodu vhodnou pro aplikaci široké škály inkoustů, [37].

- Kontinuální inkoustový tisk

Trysky vytvářejí nepřetržitý proud kapiček inkoustu procházející elektrickým polem, přičemž jen část z nich získá elektrický náboj a putuje směrem na substrát. Ty kapičky, které elektrický náboj nezískaly, jsou odchyťovány do recirkulačního oběhu, [37].

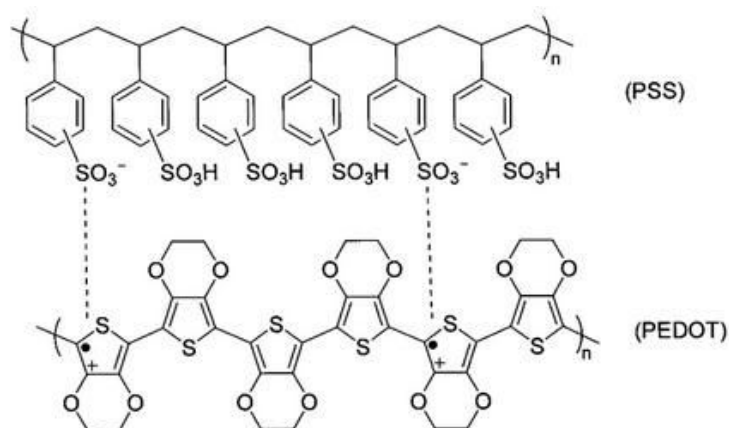
2.4 Vodivé inkousty vhodné pro tisk organické elektroniky

Pro aktivní funkce v elektronice je nutné použít polymery obsahující elektrony nebo díry, které se po aplikaci elektrického pole mohou pohybovat. Tuto vlastnost mají polymery s π -konjugovaným řetězcem, ve kterém se střídají jednoduché a dvojné vazby. Samotné konjugované polymery jsou často nerozpustné, což ztěžuje možnosti jejich aplikace. Je však možné tyto polymery chemicky modifikovat, například navázáním bočních skupin. Z takto modifikovaných konjugovaných polymerů lze připravit inkoust, ze kterého je možné tisknout elektronické komponenty, [16].

2.4.1 PEDOT:PSS

PEDOT neboli poly (3,4-ethyldioxythiofen) vykazuje velmi zajímavé vlastnosti jako vysokou vodivost (cca 300 S/cm), velmi vysokou chemickou stabilitu v oxidovaném stavu, transparentnost ve velmi tenkých vrstvách a dobrou tepelnou stálost.

Tento vodivý polymer je nerozpustný, ale jeho rozpustnost se dá upravit sloučením s jinými sloučeninami. PEDOT je možné dopovat PSS neboli poly(styren sulfonová kyselina), (obrázek 4), která je ve vodě rozpustná a působí jako okysličovadlo, vytahuje elektrony z PEDOTu. PEDOT tak získá kladný náboj a PSS záporný, spolu pak tvoří makromolekulární sůl, která je rozpustná v organických polárních rozpouštědlech jako H_2O . Jelikož PSS není vodivý, vytváří kolem PEDOTu izolační oblasti, a tím snižuje celkovou vodivost směsi. Je však možné vodivost PEDOTu navýšit některými organickými sloučeninami, a to více než 100krát. Například dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-dimethyl formamid (DMF), glycerol, sorbitol, [17],[18].



Obrázek 4: Chemická struktura inkoustu PEDOT:PSS, [12].

2.4.2 Stříbrný inkoust

Vyznačuje se špičkovou elektrickou vodivostí a dobrou odolností proti poškrábání a ohýbání. Stříbrný inkoust je vhodný pro širokou škálu substrátů zahrnující sklo, polykarbonát, polyimid, kapton, polyester a povrchy potažené teflonem či silikonem, [19].

2.4.3 Uhlíkové inkousty

Vhodnou alternativou je smíchat je se stříbrnými inkousty a upravit jejich vodivost na určitou úroveň, čím se sníží i náklady na některé aplikace. Uhlíkové inkousty jsou mazlavé a poskytují nízké tření, vynikající tepelnou stabilitu a odolnost proti poškrábání a ohýbání. Jsou také chemicky inertní, s nízkou reaktivitou vůči rozpouštědlům a jiným chemikáliím, [19].

2.4.4 Grafen

Je to nejtenčí známý materiál ve vesmíru. Pohyblivost nosičových nábojů vykazuje obrovskou vnitřní pohyblivost ($15\,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), dokonce mnohonásobně vyšší než u PEDOTu:PSS. Grafen vykazuje skvělou tepelnou vodivost a tuhost a může udržovat proudové hustoty o šest řádů výš než měď, [20].

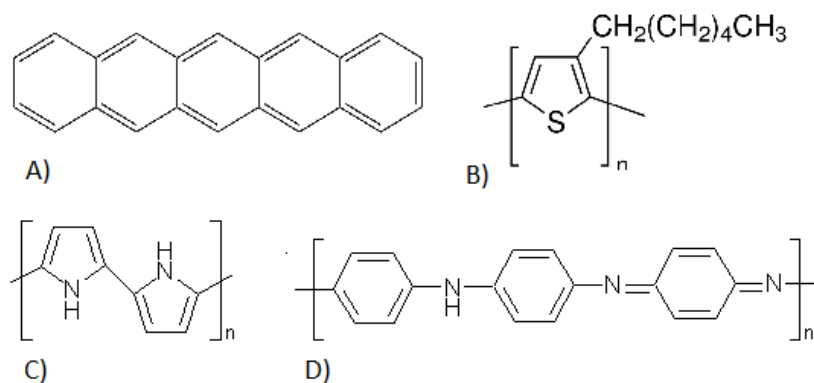
2.4.5 Další polovodičové inkousty

Poly(3-hexylthiofen) (P3HT), (obrázek 5B), je široce využíván jako polovodivá vrstva v tranzistoru díky své vysoké biokompatibilitě, vysoké mobilitě nosičů nábojů a vzhledem k vedlejší skupině alkylů je P3HT v neutrálním stavu hydrofobní, [21].

Pentacen, (obrázek 5A), je polycyklický aromatický uhlovdík s pěti planárně kondenzovanými benzenovými jádry. Je nerozpustný ve vodě, mírně rozpustný v organických rozpouštědlech, proto není vhodný pro využití ve vodných roztocích, [22].

Polypyrrol (PPy), (obrázek 5C), je polymer vytvořený polymerací pyrrolu. Uplatnění nachází v elektronických zařízeních a v chemických senzorech, [23].

Polyanilin (PANI), (obrázek 5D), má velmi dobré vodivé vlastnosti, stabilitu a biokompatibilitou vhodnou pro výrobu organických senzorů, [24].



Obrázek 5: Chemická struktura polovodičových inkoustů. A)pentacen, B)P3Th, C)PPy, D)PANI

2.5 Reologie polymerních materiálů

Tiskové inkousty a pasty je nutno optimalizovat i s ohledem na tisknutelnost související s reologickými vlastnostmi. Cílem je vytvoření homogenní vrstvy polovodivého materiálu související s jeho snížením viskozity.

Reologie je nauka poskytující informace o procesu tečení materiálů, na něž působí vnější síly. Při působení vnějších sil na materiál dochází k jeho deformaci. Jestliže vratně vymizí po jejím odstranění, hovoříme o elastickém chování. Elastické chování se nejčastěji projevuje u tuhých látek, kdy energie vynaložená na deformaci se ukládá a vzápětí se opět uvolní. Působily na materiál vnější síly, díky kterým je schopný materiál téct a tok se zastaví, ale nevrátí se zpět do původního stavu, jeli síla odstraněna, mluvíme o viskózním chováním. Toto chování vystihují jednoduché kapaliny, kdy vynaložená energie je rozptýlena ve formě tepla do okolí. Středem, prokládající tyto dva extrémy chování, je soustava materiálů, jejichž odezva na použitou sílu záleží na době, po kterou síla působí. Tyto soustavy se vyznačují viskoelastickým chováním. K popisu tokového chování polymerního materiálu se používají reologické modely - newtonské a nenewtonské, [38].

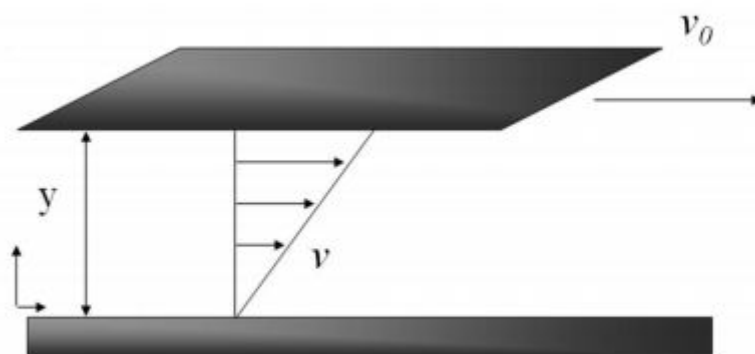
2.5.1 Newtonské kapaliny

Takovým nejjednodušším modelem, který lze uplatnit pro popis reologického chování během smykového namáhání, je Newtonův zákon. Tento vztah vyjadřuje rovnice (2).

$$\tau_{xy} = \eta_0 \cdot \dot{\gamma}_{xy} \quad (2)$$

Kde τ_{xy} je smykové napětí působící ve směru tečny k namáhanému materiálu, η_0 je newtonská (limitní) viskozita, neboli vnitřní tření kapaliny a $\dot{\gamma}_{xy}$ je rychlost smykové deformace charakterizující změnu tvaru polymeru při působení smykového napětí. Princip tohoto chování modelu je zjednodušeně znázorněn na (obrázku 6). Model představuje dvě desky mezi které je vložena polymerní kapalina, přičemž spodní deska je stacionární a horní deska se pohybuje rychlostí v_0 , která je vyvolána vnější silou F působící v rovině desky s plochou A . Vztah smykového napětí odpovídá rovnici (3), [38].

$$\tau = F / A \quad (3)$$



Obrázek 6: Model reologického chování během smykového namáhání, [38].

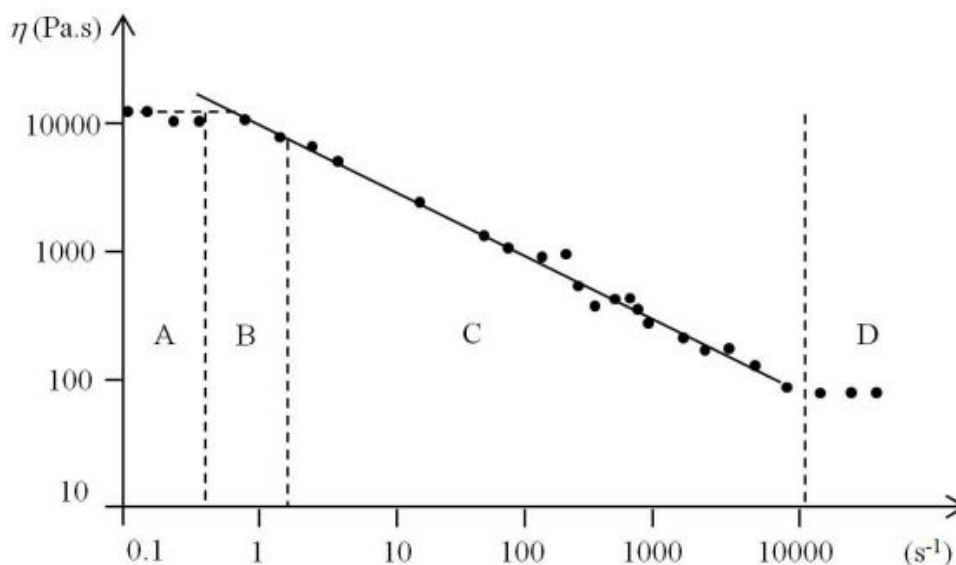
Relativní posunutí mezi dvěma vrstvy se pak popisuje smykovou deformací, rovnice (4).

$$\gamma = v / y \quad (4)$$

Viskozita newtonských látek je nezávislá na čase a rychlosti smykové deformace. Může se ale měnit s teplotou, tlakem nebo s molekulárními parametry zkoumané polymerní látky, [38].

2.5.2 Nenewtonské kapaliny

Téměř všechny polymerní látky se chovají newtonsky jen při velmi nízkých rychlostech smykové deformace (oblast A). Při zvyšování rychlosti smykové deformace přestává být viskozita nezávislá a buď začne klesat nebo naopak stoupat, tím se dostává do tzv. přechodové oblasti (B). V další fázi se začne postupně ustalovat do konstantních hodnot, které určují stupeň nenewtonského chování (C). Poslední oblast tokové křivky (D) je tzv. druhá newtonská plateau, která se charakterizuje opětovným ustálením viskozity nezávisle na stále se zvyšující rychlosti smykové deformace. Tato oblast už je obtížně měřitelná. Toto chování modelu popisuje (obrázek 7), [39].



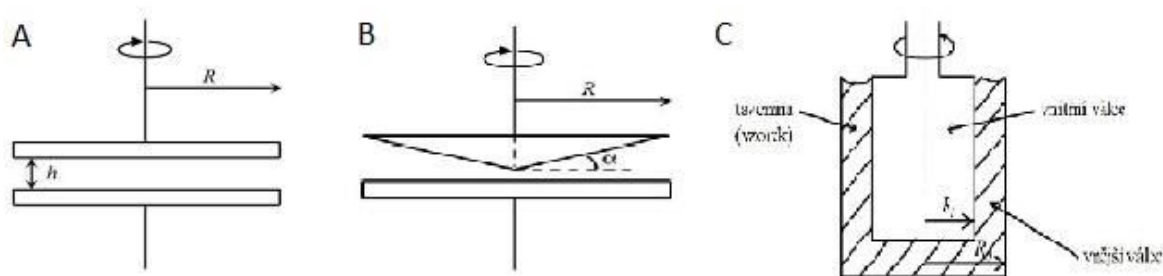
Obrázek 7: Toková křivka polymerních látek, [39].

Viskozita v závislosti na smykovém napětí je dvojího typu. Jestliže při zvyšujícím se smykovým napětím viskozita vzrůstá, mluvíme o dilatanci. Pokud viskozita klesá s nárůstem smykového napětí hovoříme o pseudoplasticitě.

Tokové vlastnosti polymerních sloučenin se ještě dále komplikují závislostí viskozity na měřeném čase. Konstantní smykové napětí může rozrušovat pseudostabilní nadmolekulární struktury nebo naopak napomáhat vzniku vyššího stupně uspořádání řetězců. Tixotropie nastává při poklesu viskozity na čase. Opakem je reopexie, která je provázena vzrůstem viskozity s dobou měření, [39].

2.5.3 Rotační reometry

K měření tokových vlastností materiálu se používají reometry. Reometry představují skupinu přístrojů stanovené k charakterizaci reologického chování široké škály materiálů, kde včetně viskozity umožňují měřit i další reologické vlastnosti, a to jak v oscilačním, tak i v ustáleném smykovém poli. Pracovní část reometru je tvořena ze dvou částí - statické a pohyblivé, mezi kterými je umístěn měřený materiál. Rotační reometry se liší použitou geometrií, které se dělí na tři základní typy: válec-válec, kužel-deska a deska-deska, (obrázek 8), z nichž každý je vhodný pro různé konzistence materiálu a jiný druh měření. Reometr je schopný pracovat ve dvou režimech, buďto se nastaví smykové napětí a měří se rychlost smykové deformace nebo se měření nastaví naopak. Dle pracující části geometrie můžeme systémy rozdělit na Couettův systém - otáčí se spodní deska, nebo Searlův systém - otáčí se horní deska geometrie, s tím to měřicím systémem se setkáme častěji, [39].



Obrázek 8: Typy geometrií. A) deska-deska, B) kužel-deska, C) válec-válec, [39].

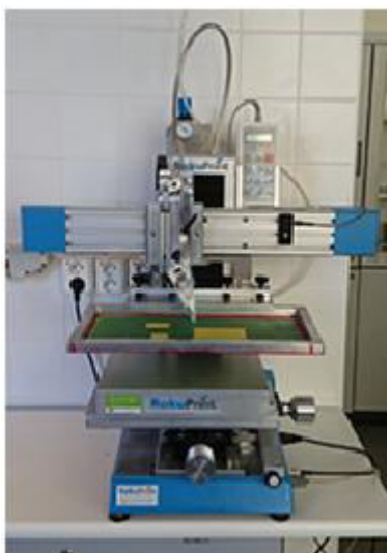
3 CÍL PRÁCE

Cílem práce je série pokusů navržených za účelem optimalizace tiskových vlastností elektronických organických struktur PEDOTu při zachování a zlepšení vodivosti a homogenity vrstev a dále také popis procesu technologie sítotisku, který byl využit při přípravě organických elektrochemických tranzistorů pro biosenzoriku.

4 INSTRUMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci této kapitoly se seznámíme s hlavními přístroji, pomocí kterých jsme byli schopni měřit vybrané vlastnosti PEDOTu za účelem optimalizace výrobního procesu.

K natisknutí vodivých vrstev na substrát byla použita technologie sítotisku RokuPrint Screen printing machine SD 05 (obrázek 9) s možností přesného nastavení parametrů, jako je rychlost tisku, počátek a konec tisku, přítlak, úhel stěrky a dalších.



Obrázek 9: Sítotiskový stroj, [40].

Pomocí profilometru DetakXT od firmy Bruker (obrázek 10) byla změřena morfologie povrchu vrstvy. A to pomocí hrotu (stylusu), který byl v přímém kontaktu s měřeným vzorkem. V požadovaném místě projel hrot PEDOTem a z rozdílů výškových odchylek stanovil software profilometru výšku vrstvy. Jedná se o přímou metodu značně usnadňující manipulaci, tudíž nebylo třeba složitě sestavovat aparaturu, nýbrž jen nastavit program spojený s následným měřením.



Obrázek 10: Profilometr, [40].

Pro měření reologických vlastností materiálu byl použit reometr ARG2 Rheometer TA Instruments (obrázek 11). Ten pomocí otáčecího rotujícího senzoru s možností volby vhodné geometrie, různé rychlosti a vynaložené síly byl schopný změřit vlastnosti vzorku, v našem případě viskozitu.



Obrázek 11: Reometr

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část bude soustředěna na optimalizaci přípravy PEDOT:PSS, který byl vystaven různým podmínkám. Respektive jde o snahu vytvořit optimální podmínky pro tisk vrstev pasty PEDOT:PSS přes sítotisk.

Na závěr bude popsán postup výroby připravovaných elektrofyziologických biosenzorů ve formě platformy s 96-ti jednotlivými senzory seřazenými ve 12-ti řadách po osmi senzorech metodou sítotisku. Tato platforma byla zhotovena s myšlenkou kultivace kardiomyocytů v jednotlivých senzorických celách pro jejich monitorování.

5.1 Optimalizace pasty PEDOT:PSS

Důležitou roli hrají vlastnosti samotné tiskové pasty. Snahou bylo najít co nejpříznivějších výsledků úpravou pasty. Testy spočívaly v úpravě reologických a povrchových vlastností ředěním a mícháním pasty.

5.1.1 Testování příměsi DMSO do tiskové pasty

Cílem tohoto testování bylo zjistit, zdali při zvyšujícím se přidavku DMSO bude natištěná vrstva tenčí a homogennější.

Sítotisková pasta PEDOT Clevios S V3 byla naředěna přidavkem 1, 2, 5 a 10 hm% DMSO.

Takto připravený inkoust byl na 20 minut vložen na třepačku, aby se obsah řádně promíchal.

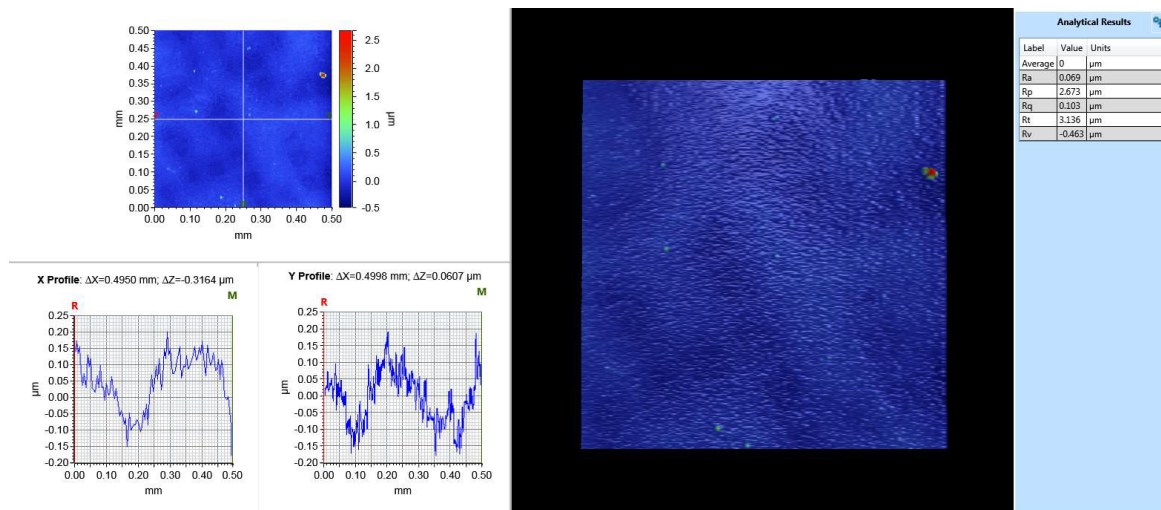
Veškeré pokusy byly prováděny přes síto 140 F na substrát, v našem případě na sklo. Vrstvy se tiskly maximální tiskovou rychlostí ($2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) a nejnižší tiskovou rychlostí ($0,2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) z výšky 4 mm. Takto natisknuté vrstvy se nechaly zapéct a vysušit při 100°C na horké podložce po dobu 20 minut a byly podrobeny následujícím testům.

Měření odporu

Na natisknutou vrstvu byla paralelně ve třech řadách nanесena vrstvička stříbra. Substrát s natištěnou vrstvou, na níž byla nanесena vrstvička stříbra, byl vložen na horkou podložku vyhřívanou na 100°C pro vytvrzení stříbrné vrstvy. Posléze se pomocí ohmmetru změřil 3x plošný odpor pro každou jednotlivou natisknutou vrstvu a z naměřených hodnot se udělal průměr.

Měření profilu vrstvy

Pomocí profilometru se změřila tloušťka vrstev a pomocí stejného programu byla vytvořena i jejich 3D mapa (obrázek 12), která pro každou natisknutou vrstvu byla změřena pouze jednou. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit, zdali s přidavkem DMSO bude natisknutá vrstva tloušťkově homogenní. Každý z těchto vzorků byl profilometricky proměřen na třech místech pomocí profilometru a výsledné hodnoty byly zprůměrovány.



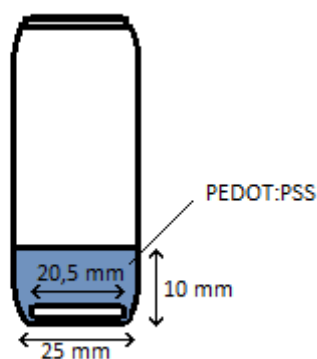
Obrázek 12: Příklad výstupu z profilometru - 3D mapa, 1%DMSO_10% rychlost

5.1.2 Vliv teploty a míchání sítotiskové pasty na kvalitu tisku

V dalším pokusu, zaměřující se na optimalizaci tisku vrstvy PEDOTu, jsme se snažili zlepšit výsledky pomocí míchání a změny teploty tiskové pasty.

Vzorek pasty PEDOTu Clevios S V3 byl umístěn do dvou skleněných vialek s uzavíratelným víčkem do připraveného kusu pěnové hmoty s vyřezanou dírou odpovídající průměru vialky. Vialky se vzorkem, vtlačené do pěnové hmoty, se umístily na magnetické míchadlo nastaveného na 1500 ot/min. Přičemž jedna vialka byla míchána na magnetickém míchadle při pokojové teplotě (25 °C) a druhá vialka byla současně zahřívána na 90 °C.

Parametry vialky během míchání popisuje obrázek 13. Obsah vzorku PEDOT:PSS ve vialce byl míchán pomocí plastové oválné vrtule o délce 20,5 mm, čili rotoval po téměř celé spodní ploše vialky, a zároveň bylo zvolené takové objemové množství vzorku, odpovídající 5 mm³, aby bylo docíleno co nejlepšího promíchávání obsahu vzorku, a získala se tak v co nejkratším čase homogennější směs. V předem navolených časech, byla vialka vyjmuta z pěnové hmoty a během následujících třech minut bylo zahájeno měření viskozity, které trvalo dalších 30 minut.



Obrázek 13: Vialka se vzorkem PEDOT:PSS

Měření viskozity

Testy oscilační viskoelastivity probíhaly na přístroji reometru ARG2 Rheometer TA Instruments s použitím geometrie 40 mm titanium ST plate (senzor o průměru 40 mm typu deska/deska), na kterém byly postupně proměřovány jednotlivé vzorky v závislosti viskozity na smykovém tření. Test byl prováděn při nastavené teplotě 25 °C a vymezené smykové rychlosti 0,01-1000 s⁻¹. Jelikož byl vzorek po nanesení na plochu geometrie kalibrovaný na 25 °C, docházelo tak v tomto okamžiku ke gelování vzorku, který byl původně zahříván. Samotné měření trvalo další půl hodinu, kdy během této doby měl vzorek tendenci gelovatět.

Natisknuté vrstvy se připravily stejným způsobem jak je popsáno v kapitole 4.1.1. Výšky vrstev se proměřily pohybujícím se hrotem profilometru na třech místech a z výsledků byla charakterizována jejich výška vrstvy.

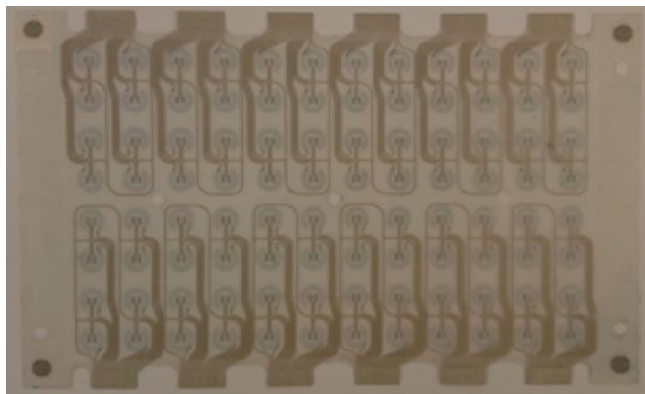
Na závěr se změřil plošný odpor, stejným způsobem jako v kapitole 4.1.1.

5.2 Příprava elektrofyziologických biosenzorů

Cílem bylo zhotovit funkční senzory jako jsou organické elektrochemické tranzistory. K tomu byla použita metoda sítotisku, díky níž byla úspěšně připravena série biosenzorů. Příprava se skládala z několika kroků popisující úpravu substrátu a tiskových past. Postup přípravy byl pevně daný a skládal se z několika následujících kroků.

V prvním kroku bylo nutno připravit substrát o přesném tvaru a upravit jeho povrchové vlastnosti. Jako substrát byla použita PEN folie o tloušťce 250 μm. Takto připravený substrát byl vystaven sérií tří ultrazvukových lázní. První lázeň zahrnovala destilovanou vodu s přísadkou tenzidu Neodisher LM3, druhá čistě destilovanou vodu a poslední lázeň isopropylalkohol.

Na očištěný substrát byly natisknuty vrstvy v následujícím pořadí. První tištěnou vrstvu tvořila stříbrná vodivá pasta CB115v2, která se tiskla na substrát z výšky 2 mm přes síto 77 F nejmenší možnou rychlostí (0,2 m·s⁻¹). Substrát s první natištěnou vrstvou byl umístěn na vyhřívanou podložku při 120 °C po dobu 30 minut. Po vytvrzení stříbrné vrstvy se mohla tisknout druhá vrstva, a to vrstva PEDOTu Clevios S V3, která před použitím byla po dobu tří dnů míchána při teplotě 90 °C na magnetické míchačce při 1500 ot/min pro lepší homogenitu tištěných vrstev. PEDOT vrstva se tiskla z výšky 2 mm přes síto 140 F nejrychlejší možnou rychlostí (2 m·s⁻¹). Opět byl substrát ponechán na vyhřívané podložce při stejných podmínkách, až do vytvrzení vrstvy. Poslední vrstva byla izolační vrstva silikonu, která se smíchala s činidlem v poměru 1:10. Po zhomogenizování směsi silikonu mohl být natištěn poslední vzor. Tisklo se z výšky 2 mm, přes síto 120 F maximální možnou rychlostí. Nakonec se substrát z poslední natisknutou vrstvou opět ponechal na vyhřívané podložce.



Obrázek 14: Výsledná série 96-ti senzorů na PEN substrátu. Stříbrné vodivé dráhy - S a D elektrody jsou šedé, bledě modře pak je G elektroda a kanál mezi S a D elektrodami, oboje z PEDOT materiálu.

Substrát s takto natisknutými vodivými vrstvami (obrázek 13) byl předán na zkompletování výsledného senzoru pro kultivaci a pozorování buněk. Tento senzor byl vystaven dalším podrobnějším testům, kterým se věnovala diplomová práce [40].

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

6.1 Optimalizace pasty PEDOT:PSS

Cílem pokusů bylo najít optimální podmínky polovodivé pasty PEDOT:PSS pro kvalitní tisk.

6.1.1 Testování příměsi DMSO do tiskové pasty

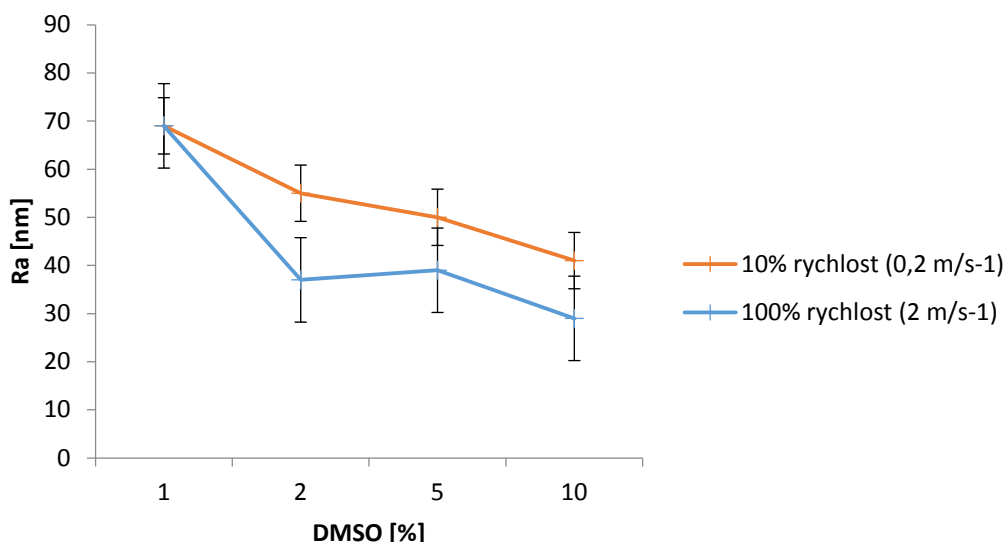
Cílem testu bylo zjistit, zdali s přidavkem DMSO a snížením viskozity tiskové pasty jejím ředěním se dosáhne tloušťkově homogennější vrstvy. Na základě změřených výsledků byly porovnány plošné odpory v závislosti na přidavku DMSO a rychlosti nátěru pasty na substrát. Naměřený plošný odpor se značně neměnil. V neposlední řadě byla pomocí profilometru vyrobena 3D mapa, která nás informovala o drsnosti povrchu vrstvy. V grafu 1 můžeme pozorovat rozdílnost homogenity povrchu natištěných vrstev. Je zřejmé, že s přibývajícím rychlostí tisku a přidavku DMSO je dosaženo lepší tloušťkové homogenity vrstev. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 1 a 2.

Tabulka 1: PEDOT s přidavkem DMSO při tisku 10% rychlostí.

	Plošný odpor	Tloušťka vrstvy	Drsnost povrchu
10% rychlost	$R_{p,square}$ [kΩ]	h_p [nm]	R_a [nm]
1% DMSO	0,380±0,03	210	69
2% DMSO	0,600±0,20	200	55
5% DMSO	0,390±0,06	250	50
10% DMSO	0,550±0,14	200	41

Tabulka 2: PEDOT s přidavkem DMSO při tisku 100% rychlostí.

	Plošný odpor	Tloušťka vrstvy	Drsnost povrchu
100% rychlost	$R_{p,square}$ [kΩ]	h_p [nm]	R_a [nm]
1% DMSO	0,640±0,03	210	69
2% DMSO	0,560±0,12	230	34
5% DMSO	0,480±0,02	220	39
10% DMSO	0,520±0,04	220	29



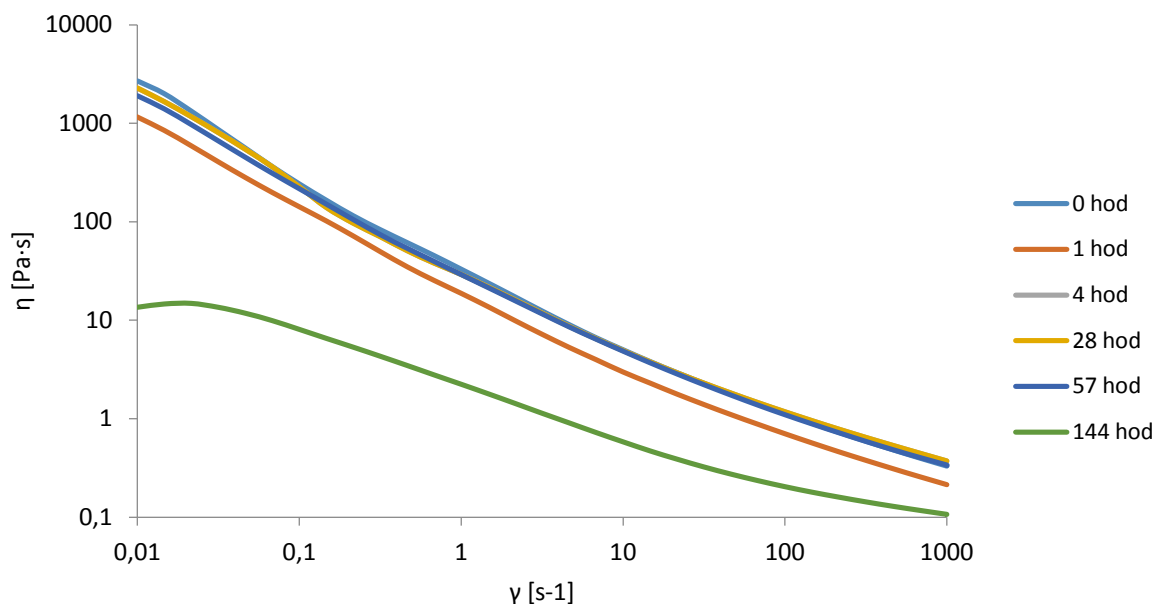
Obrázek 15: Grafické znázornění závislosti drsnosti povrchu na přidávku DMSO

6.1.2 Vliv teploty a míchání sítotiskové pasty na kvalitu tisku

Pokusy spojené se studiem viskoelastických vlastností pasty PEDOTu byly prováděny oscilačním testem na reometru ARG2 Rheometer TA Instruments při nastavených parametrech, které jsou uvedené výše. V tomto pokusu jsme chtěli vlastnosti tisku zlepšit zahříváním a mícháním polovodivé pasty. K experimentu byly použité dva vzorky, oba míchané na magnetické míchačce při 1500 ot/min s rozdílnou teplotou. Jeden vzorek byl míchán při pokojové teplotě a druhý vzorek byl během míchání zahříván na 90 °C. Obsah byl míchán pomocí plastové vrtule, která téměř dosahovala ke stěnám vialky a tím rotovala po celé její ploše a rozmíchávala obsah vzorku, který byl zvolen takový, aby se v co nejkratším čase zhomogenizoval.

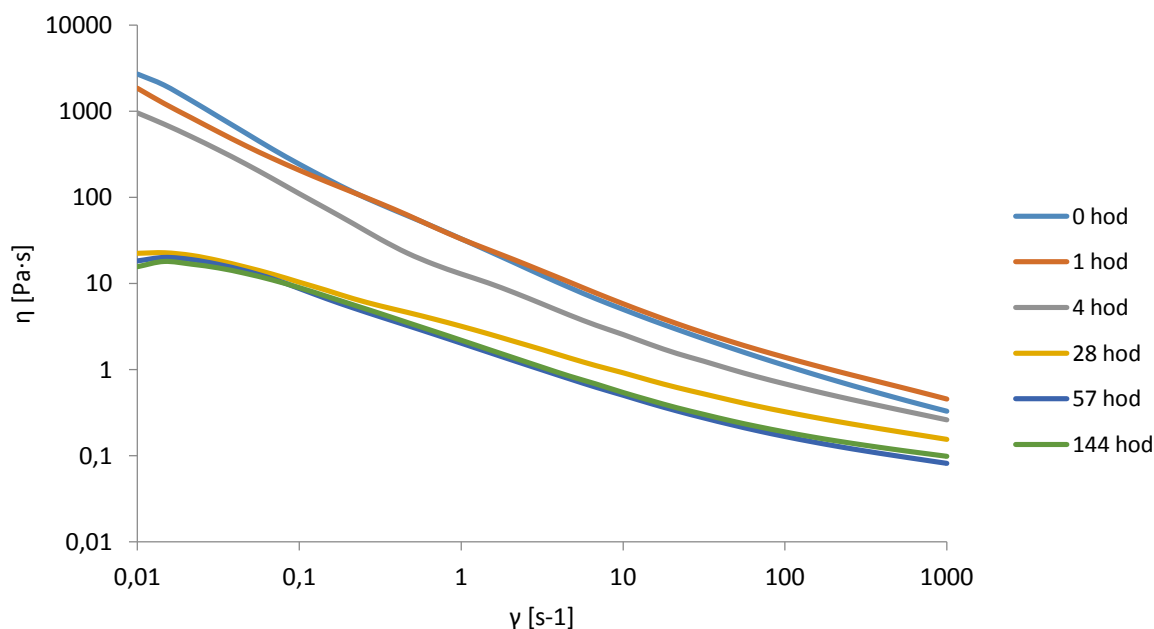
Ve zvoleném čase byla vyjmuta vialka se vzorkem a během následujících 3 minut, bylo potřebné množství nanášeno na povrch plochy geometrie, přičemž teplota při měření byla nastavená na 25 °C. Protože na nanášení vzorku bylo třeba jen nevelké množství, byl vzorek na danou teplotu nakalibrován téměř okamžitě. Už během těchto prvních 5-ti minut, kdy vzorek chladl, měl tendenci gelovatět. Samotné měření viskozity trvajících třicet minut zapříčinilo opětovné tendence gelování vzorku.

Při dlouhodobém míchání jsme mohli pozorovat snížení viskozity vzorku. U nezahřívávaného vzorku se viskozita skokově změnila až po 6-ti dnech míchání, kdy viskozita poklesla o dva řády, (obrázek 16).



Obrázek 16: Průběh tokových křivek pasty PEDOTu při pokojové teplotě (25 °C) měřené v čase t při zvyšujících se smykových otáčkách.

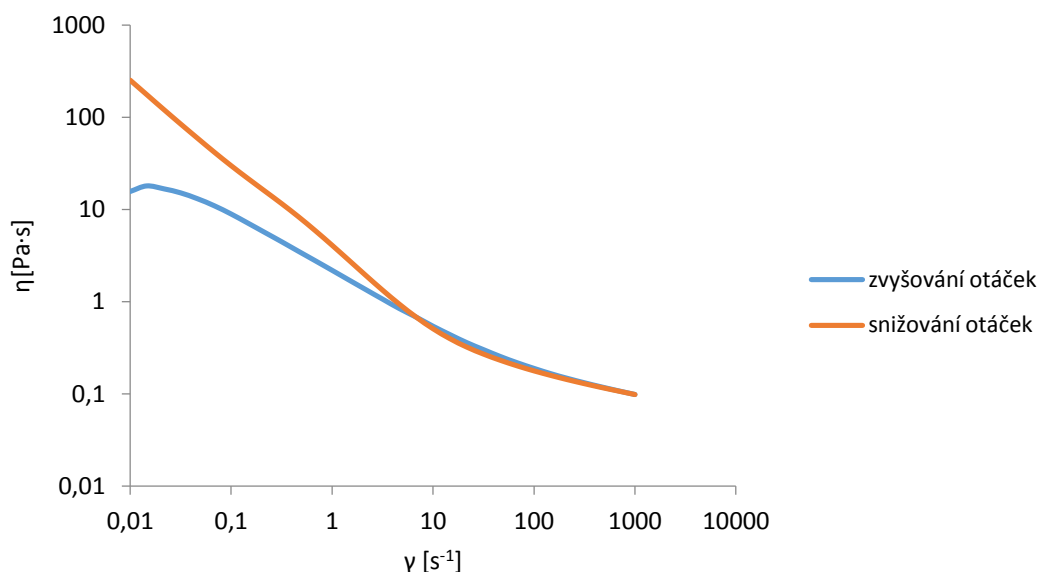
U zahřívání vzorku se pozitivní výsledky dostavily dříve. Největší rozdíl oproti základnímu nemíchanému vzorku byl pozorován už po jednom dnu od začátku míchání, kdy se viskozita snížila o dva řády. S postupem času se hodnoty začaly ustalovat a viskozita pasty se snižovala pouze nepatrně. Můžeme konstatovat, že nejen míchání je zodpovědné za nestálost viskozity, ale ještě větší podíl na snížení viskozity má teplota, při které je pasta zahřívána, (obrázek 17).



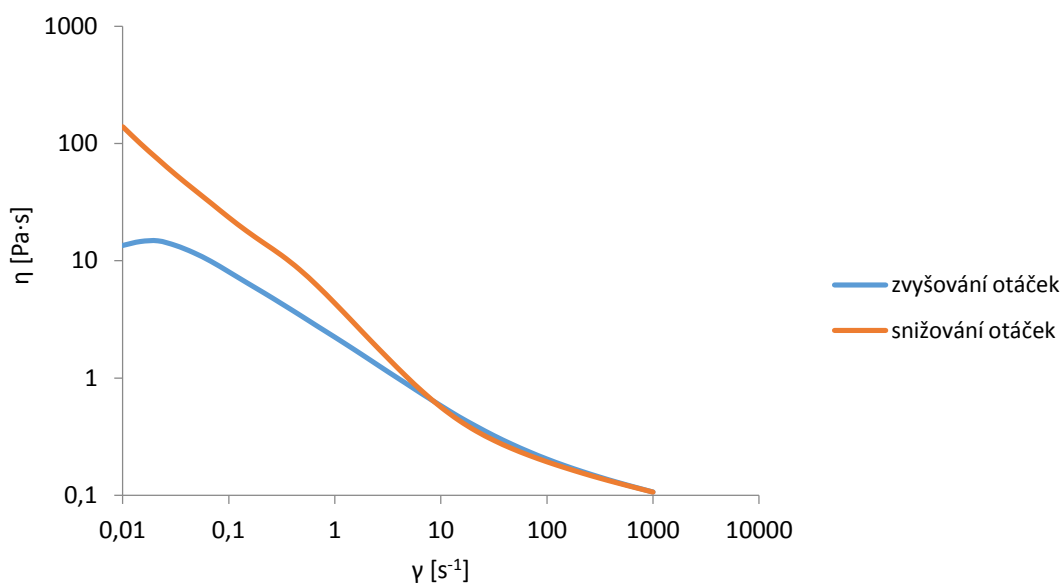
Obrázek 17: Průběh tokových křivek pasty PEDOTu zahřívání na 90 °C měřené v čase t při zvyšujících se smykových.

Tato toková chování polymerního materiálu jsou charakteristická pro neneutronovské pseudoplastické kapaliny, které při zvyšující se smykové rychlosti snižují svou viskozitu. Pasta rovněž vykazuje tixotropické vlastnosti, které jsou znatelné z tokové křivky pasty, kdy se viskozita snižuje s dobou, po kterou je materiál namáhán. Vlivem dlouhodobého míchání a zahřívání materiálu dochází k rozvolnění pseudostabilních nadmolekulárních struktur, takže materiál se stává homogennějším.

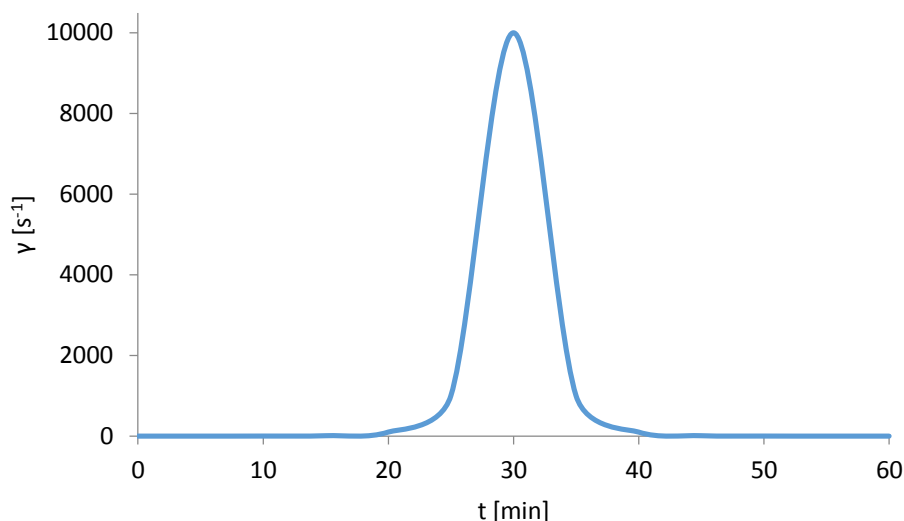
Závěrem můžeme konstatovat, že viskozita je závislá nejen na smykové rychlosti, ale také na době, po kterou smykové napětí působí na pastu.



Obrázek 18: PEDOT SV3 při 25 °C, v čase $t = 144$ hod, měřený dvěma směry - od nejnížší smykové rychlosti po nejvyšší a zpět od nejvyšší smykové rychlosti po nejnížší rychlost.



Obrázek 19: PEDOT SV3 při 90 °C, v čase $t = 144$ hod, měřený dvěma směry - od nejnížší smykové rychlosti po nejvyšší a zpět od nejvyšší smykové rychlosti po nejnížší rychlost.



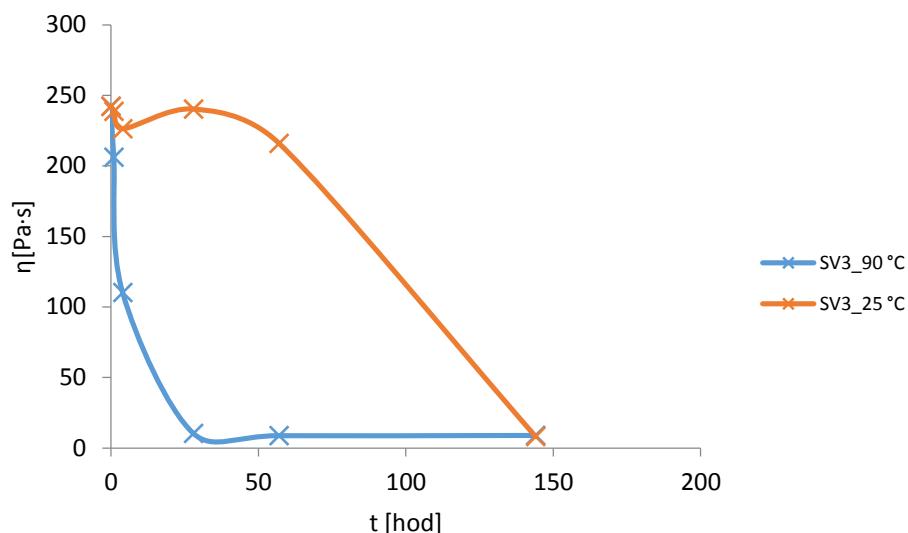
Obrázek 20: Časový průběh měření při deformaci a relaxaci.

U pasty, která byla míchána po dobu šesti dnů, byl proveden oscilační test pro zjištění viskoelastických vlastností za použití reometru ARG2 Rheometer TA Instruments. Měření bylo prováděné za stejných podmínek jako v kap. 5.1.2. V prvním kroku byl vzorek deformován za zvyšujícího se smykového napětí a v druhém kroku docházelo k jeho relaxaci za snižování smykové rychlosti. Na obrázku 18 a 19 je znázorněna závislost paměťového (při zvyšování otáček) a ztrátového (při snižování otáček) modulu, která zřetelně poukazuje na hysterezi, kdy po odstranění napětí se deformace po 60 minutách vytratí a má tendenci se navracet zpět, do původního stavu.

Průběh tokové křivky naměřené při pravidelném zvyšování napětí se neshoduje s průběhem naměřeným při jeho snižování. Tento fakt je připisován relaxaci, která zpětně obnovuje narušené vazby, tím dochází k nové gelaci a viskozita postupně nabývá původních hodnot.

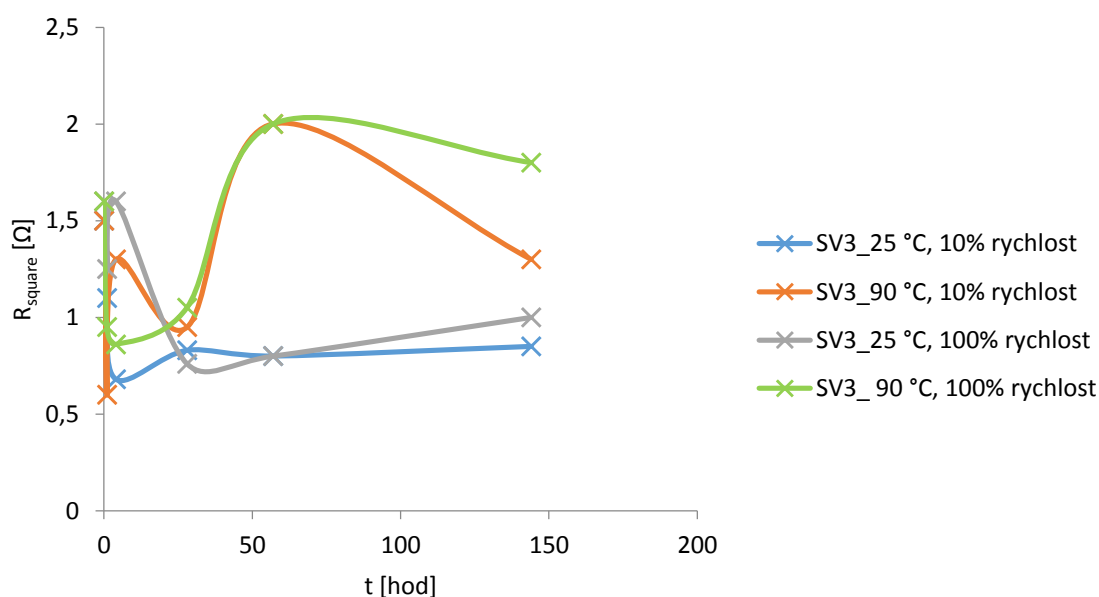
Obrázek 20 znázorňuje časový průběh měření polymerního materiálu, který má negativní vliv na relaxaci materiálu, čím déle je pasta ve stavu relaxace, tím větší tendenci má gelovatět. Po téměř hodině měření, kdy první hodinu byla na vzorek vyvíjena vnější síla a v další půlhodině docházelo k relaxaci materiálu, se to na dané pastě projevilo zvýšením viskozity o jeden řád a zároveň snížením homogenity materiálu.

Obrázek 21 znázorňuje porovnání zahříváné a nezahříváné pasty v rozmezí šesti dnů při vybrané jedné smykové rychlosti ($\dot{\gamma} = 0,1 \text{ s}^{-1}$). Jak již bylo řečeno, viskozita je závislá jak na čase, tak na smykové rychlosti. Při zvolení nízké smykové rychlosti viskozita zahříváné pasty sestupně klesá s dobou měření, zatím co u nezahříváné pasty sestupnost viskozity na čase není okamžitá. Může to být způsobené charakterem polymerní látky, která při nízkých rychlostech smykové deformace se chová newtonsky, čili viskozita je na smykové rychlosti nezávislá.



Obrázek 21: Porovnání viskozity PEDOTu S V3 naměřeného při smykové rychlosti $\gamma = 0,1 \text{ s}^{-1}$.

Na základě experimentálních výsledků, které jsou uvedeny v (tabulce 3 a 4) vyplývá, že dlouhodobé míchání a teplota měly značně pozitivní vliv na homogenitu tloušťky vrstvy. Výsledné vzorky byly porovnány z hlediska odporu, stejně jako v kapitolách 5.1.1. Nezahříváný vzorek ukazoval nižší hodnoty odporu, než vzorek zahříváný, zvýšená teplota měla negativní vliv na odpor polovodiivých vrstev. Naopak doba míchání zlepšovala výsledky plošných odporů, které lineárně klesaly s experimentálním časem. Po 4 dnech míchání se odpor začal mírně navyšovat. Toto neočekávané zvýšení plošného odporu bylo zapříčiněno statistickou fluktuací. Chyba mohla nastat ve spolehlivosti kontaktování stříbrných vrstev. Obrázek 22 graficky znázorňuje změnu plošného odporu při dlouhodobém míchání.



Obrázek 22: Závislost plošného odporu na době míchání.

Tabulka 3: Zprůměrované hodnoty PEDOTu při 25 a 90 °C, měřené v čase t a natisknuté 10% rychlostí.

	Tloušťka vrstvy		Plošný odpor	
10 % rychlost	$h_{p,25\text{ °C}}$ [nm]	$h_{p,90\text{ °C}}$ [nm]	$R_{\text{square},25\text{ °C}}$ [kΩ]	$R_{\text{square},90\text{ °C}}$ [kΩ]
$t_{0\text{hod}}$	200	200	1,5 \pm 0,01	1,5 \pm 0,01
$t_{1\text{hod}}$	170	180	1,1 \pm 0,1	0,6 \pm 0,04
$t_{4\text{hod}}$	170	170	0,68 \pm 0,3	1,3 \pm 0,8
$t_{28\text{hod}}$	160	200	0,83 \pm 0,4	0,95 \pm 0,4
$t_{57\text{hod}}$	150	200	0,80 \pm 0,4	2,0 \pm 0,8
$t_{144\text{hod}}$	160	220	0,85 \pm 0,5	1,3 \pm 0,5

Tabulka 4: Zprůměrované hodnoty PEDOTu při 25 a 90 °C, měřené v čase t a natisknuté 100% rychlostí

	Tloušťka vrstvy		Plošný odpor	
100 % rychlost	$h_{p,25\text{ °C}}$ [nm]	$h_{p,90\text{ °C}}$ [nm]	$R_{\text{square},25\text{ °C}}$ [nm]	$R_{\text{square},90\text{ °C}}$ [nm]
$t_{0\text{hod}}$	230	230	1,6 \pm 0,01	1,6 \pm 0,01
$t_{1\text{hod}}$	160	230	1,25 \pm 0,2	0,95 \pm 0,2
$t_{4\text{hod}}$	170	200	1,6 \pm 0,8	0,86 \pm 0,3
$t_{28\text{hod}}$	170	200	0,76 \pm 0,3	1,05 \pm 0,3
$t_{57\text{hod}}$	170	170	0,80 \pm 0,3	2,0 \pm 0,8
$t_{144\text{hod}}$	170	260	1,0 \pm 0,3	1,8 \pm 0,5

7 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývá optimalizací přípravy vodivých struktur PEDOTu, respektive snahu vytvořit optimální vlastnosti tiskové pasty z hlediska reologie a odporu výsledné vrstvy metodou sítotisku. V rámci této práce se úspěšně podařilo připravit sérii prototypů biosenzorů pro monitorování buněk.

Práce se skládá z teoretické a experimentální části. Teoretická část pojednává o aplikacích bioelektroniky, o vodivých inkoustech vhodných pro kvalitní tisk organické elektroniky, dále byly popsány výhody a nevýhody tiskových technologií výroby OECTs, nechybí ani reologie polymerních materiálů, které byla věnována největší pozornost v experimentální části. Experimentální část je rozložena do dvou částí zabývajících se optimalizací pasty PEDOTu a přípravou elektrofyziologických biosenzorů.

Pro budoucí přípravu biosenzorů s vysokou citlivostí bylo třeba optimalizovat výrobní proces s cílem vytvořit co nejvíce tloušťkově homogenní vrstvu polovodivého materiálu. Důležitou roli hrají vlastnosti vodivé pasty. Snaha byla najít co nejvýhodnější výsledky úpravou pasty. Toho bylo dosaženo sérií pokusů navržených k úpravě reologických a povrchových vlastností polovodivého materiálu.

Snaha dosáhnout tloušťkově homogennější vrstvy polovodivého materiálu snížením viskozity sítotiskové pasty jejím ředěním se na základě našich výsledků ukázala jako úspěšná. S přibývajícím podílem DMSO se zlepšovala homogenita pasty. V druhém experimentu byla snaha vylepšit tloušťkovou homogenitu vrstvy polovodivého materiálu snížením viskozity sítotiskové pasty jejím mícháním a zahříváním, to se v průběhu měření ukázalo jako úspěšné. Vlivem snížení viskozity docházelo k rozvolňování pseudostabilních struktur, takže materiál se stával homogennějším. Nežádoucím zjištěním byla hystereze, která má tendenci navracet materiál zpět do původní podoby. Hystereze nastala okamžitě po vyjmutí vzorku z míchačky a její efekt se zvyšoval během samotného měření. Také plošný odpor se vlivem teploty a dlouhodobém mícháním snížil. Za zlepšení tiskových vlastností tiskové pasty stojí snížení viskozity.

8 ZDROJE

- [1] Owens, R.; Kjall, P.; Richter-Dahlfors, A.; Cicoira, F. *Biochim. Biophys. Acta* 2013, 1830, 4283.
- [2] Buzsaki, G.; Anastassiou, C. A.; Koch, C. *Nat. Rev. Neurosci.* 2012, 13, 407.
- [3] X. Strakosas; M. Bongo; Owens R. M., The organic electrochemical transistor for biological applications. *Applied polymer science*. 2015, , 1-14. DOI: 10.1002/app.41735.
- [4] Rivnay, J.; Owens, R. M.; Malliaras, G. G. *Chem. Mater.* 2014, 26, 679.
- [5] G. Malliaras, R. Friend, *Phys. Today* 2005, 58, 53.
- [6] White, H. S.; Kittlesen, G. P.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 5375.
- [7] Torsi, L.; Magliulo, M.; Manoli, K.; Palazzo, G. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 8612.
- [8] LIAO, Caizhi a Feng YAN. *Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors*. Polymer Reviews. 2013-07-03, vol. 53, issue 3, s. 352-406. DOI: 10.1080/15583724.2013.808665.
- [9] Thompson, B. C.; Winther-Jensen, O.; Vongsivut, J.; Winther-Jensen, B.; MacFarlane, D. R. *Macromol. Rapid Commun.* 2010, 31, 1293
- [10] Jimison, L. H.; Rivnay, J.; Owens, R. M. In *Organic Electronics*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2013, p 27–67.
- [11] Khodagholy, D.; Rivnay, J.; Sessolo, M.; Gurfinkel, M.; Leleux, P.; Jimison, L. H.; Stavriniidou, E.; Herve, T.; Sanaur, S.; Owens, R. M.; Malliaras, G. G. *Nat. Commun.* 2013, 4, 2133
- [12] BASIRICÒ, Laura. *Inkjet printing of organic transistor devices*. 2012. PhD Thesis. Ph. D. thesis, Electronic and Computer Engineering Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Cagliari
- [13] Svensson, P. -O.; Nilsson, D.; Forchheimer, R.; Berggren, M. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 203301
- [14] Bernards, D. A.; Malliaras, G. G.; Toombes, G. E. S.; Gruner, S. M. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 053505.
- [15] J. T. Mabeck, G. G. Malliaras, *Anal. Bioanal. Chem.* 2006, 384, 343
- [16] Honzl J., Ulbert K., Hadek V.: *Organic Semiconductors – Donor-Acceptor Complexes of Conjugated Bases With a Repeating Structural Unit*. *Chemical Communications* 19, 440, 1965
- [17] Bayer AG, Eur. Patent 339 340, 1988
- [18] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 7, 481-494
- [19] Conductive Silver Inks. *CREATIVEMATERIALS* [online]. 2017, **2017**(1), 1-1 [cit. 2017-05-02]. Dostupné z: <http://www.creativematerials.com/products/silver-inks/>
- [20] GEIM, A.K. Graphene: Status and Prospects. *CREATIVEMATERIALS* [online]. 2017, **34**(324), 1530-1534 [cit. 2017-05-02]. DOI: 10.1126/science.1158877. ISSN 1095-9203. Dostupné z: <http://science.sciencemag.org/content/324/5934/1530.long>
- [21] PARK, Yeong Don, Do Hwan KIM, Yunseok JANG, Jeong Ho CHO, Minkyu HWANG, Hwa Sung LEE, Jung Ah LIM a Kilwon CHO. *Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly(3-alkylthiophene) transistors*.

- Organic Electronics*. 2006, vol. 7, issue 6, s. 514-520. DOI: 10.1016/j.orgel.2006.07.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119906001108>
- [22] KLAUK, H., D.J. GUNDLACH, J.A. NICHOLS a T.N. JACKSON. *Pentacene organic thin-film transistors for circuit and display applications*. *IEEE Transactions on Electron Devices*. vol. 46, issue 6, s. 1258-1263. DOI: 10.1109/16.766895. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=766895>
- [23] HERRASTI, P., L. DÍAZ, P. OCÓN, A. IBÁÑEZ a E. FATAS. *Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel*. *Electrochimica Acta*. 2004, vol. 49, 22-23, s. 3693-3699. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.074. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468604003937>
- [24] KANG, E. *Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states*. *Progress in Polymer Science*. 1998, vol. 23, issue 2, s. 277-324. DOI: 10.1016/S0079-6700(97)00030-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670097000300>
- [25] J. Isaksson , P. Kjall , D. Nilsson , N. D. Robinson , M. Berggren , A. Richter-Dahlfors , *Nat. Mater.* 2007 , 6 , 673
- [26] Sessolo, M.; Rivnay, J.; Bandiello, E.; Malliaras, G. G.; Bolink, H. J. *Adv. Mater.* 2014, 26, 4803
- [27] Bernards, D. A.; Macaya, D. J.; Nikolou, M.; DeFranco, J. A.; Takamatsu, S.; Malliaras, G. G. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 116.
- [28] Khodagholy, D.; Curto, V. F.; Fraser, K. J.; Gurfinkel, M.; Byrne, R.; Diamond, D.; Malliaras, G. G.; Benito-Lopez, F.; Owens, R. M. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 444
- [29] He, R.-X.; Zhang, M.; Tan, F.; Leung, P. H. M.; Zhao, X.-Z.; Chan, H. L. W.; Yang, M.; Yan, F. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 22072.
- [30] Kim, D.-J.; Lee, N.-E.; Park, J.-S.; Park, I.-J.; Kim, J.-G.; Cho, H. J. *Biosens. Bioelectron.* 2010, 25, 2477.
- [31] Jasper, H. H.; Arfel-Capdeville, G.; Rasmussen, T. *Epilepsia* 1961, 2, 130.
- [32] Khodagholy, D.; Doublet, T.; Quilichini, P.; Gurfinkel, M.; Leleux, P.; Ghestem, A.; Ismailova, E.; Herve, T.; Sanaur, S.; Bernard, C.; Malliaras, G. G. *Nat. Commun.* 2013, 4, 1575.
- [33] BASIRICÒ, Laura. *Inkjet printing of organic transistor devices*. 2012. PhD Thesis. Ph. D. thesis, Electronic and Computer Engineering Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Cagliari.
- [34] SOUKUP, R., A. HAMACEK a J. REBOUN. *Advanced screen printing for the fabrication of organic humidity sensors*. 2012 4th Electronic System-Integration Technology Conference. IEEE, 2012, s. 1-5. DOI: 10.1109/ESTC.2012.6542183. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6542183>
- [35] CAGLAR, Umur. *Studies of Inkjet Printing Technology with Focus on Electronic Materials*. *Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu-Tampere University of Technology*. Publication; 863, 2010.
- [36] GAMOTA, Daniel (ed.). *Printed organic and molecular electronics*. Springer, 2004.

- [37] HON, K.K.B., L. LI a I.M. HUTCHINGS. *Direct writing technology—Advances and developments*. *CIRP Annals - Manufacturing Technology* [online]. 2008, vol. 57, issue 2, s. 601-620 [cit. 2017-05-10]. DOI: 10.1016/j.cirp.2008.09.006.
- [38] Základy reologie a reometrie kapalin. In: Masarykova univerzita [online]. 2007 [cit. 2017-05-12]. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/jaro2010/C4680/um/2457585/2457594/Reologie_a_reometrie_kapalin.pdf
- [39] S. BANERJEE a A.K. TYAGI. Functional materials preparation, processing and applications [online]. London: Elsevier, 2012 [cit. 2017-05-12]. ISBN 978-012-3851-437. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/view/swf/show.v/rcid:kpFMPPA00S/cid:kt009WYO36/viewerType:pdf/root_slug:functional-materials?cid=kt009WYO36&page=1&b-q=polymer%20gels&sort_on=default&b-subscription=TRUE&b-group-by=true&b-search-type=tech-reference&b-sort-on=default&scrollto=.5.6%20Polymer%20Gels&q=polymer%20gels
- [40] EHLICH, J. *Optimalizace tiskových metod přípravy organických polovodiivých vrstev*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017
- [41] LIAO, Caizhi a Feng YAN. *Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors*. *Polymer Reviews*. 2013-07-03, vol. 53, issue 3, s. 352-406. DOI: 10.1080/15583724.2013.808665.

9 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

OECT	organický elektrochemický tranzistor (organic electrochemical transistors)
IS-OECT	iontově selektivní organický elektrochemický tranzistor (ionselective organic electrochemical transistors)
D	odtoková elektroda (drain)
S	zdrojová elektroda (source)
G	vstupní elektroda (gate)
CP	vodivý polymer (conductive polymer)
PEDOT:PSS	polovodivý materiál
PEDOT	poly(3,4-ethylendioxythiofen)
PSS	poly(styrensulfonyl)
DMSO	dimethylsulfoxid
DMF	N,N-dimethyl formamid
P3HT	Poly(3-hexylthiofen)
PPy	polypyrrol
PANI	polyanilin
V_d	napětí na odtokové elektrodě
V_g	napětí na řídicí elektrodě
I_{sd}	napětí mezi zdrojovou a odtokovou elektrodou
R_a	průměrná hrubost
A	plocha
F	hustota síta - počet vláken na centimetr síťoviny
PEN	polyethylen naftalát
PSA	prostatický specifický antigen
DNA	deoxyribonukleová kyselina
EEG	elektroencefalografie
ECoG	elektrokortikografie
SEEG	stereoelektroencefalografie
DOD	metoda tisku - Drop on demand
τ	smykové napětí
η	viskozita
γ	smyková rychlost
F	síla
v	rychlost
R	odpor
h	výška vrstvy
M^+	kovový kation